



TITLE:

馬蹄より Lanthionine の分離

AUTHOR(S):

下村, 弘

CITATION:

下村, 弘. 馬蹄より Lanthionine の分離. 京都大学化研講演集 1949, 17: 81-83

ISSUE DATE:

1949-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73885>

RIGHT:

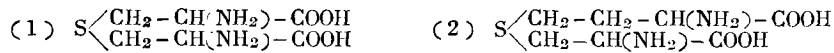
及幼根に略々等分に配分される。

Cu の移動は最も著しく胚乳に蓄積した殆んど全部は胚芽部に移り幼芽に大量集積する。この點は Fe と逆である。以上の事實は種實の發芽に際し活潑に行う炭酸同化或いは呼吸に關與する諸種の含金屬酵素の發動を考察する手段として有力である。

馬蹄より Lanthionine の分離

下 村 弘

蛋白をアルカリ處理すると Lanthionine が生成せられるのであるが之には2種類の構造式が提出せられている。即ち



の如くであつて(1)は蛋白を Na_2CO_3 で處理して後、酸加水分解した場合に得られるもので(2)は蛋白を Na_2S で前處理した場合に得られるものである。特に(2)はある特殊な條件のもとで栽培せられた植物體からも分離せられている。

著者は馬蹄を無處理の儘又は Na_2CO_3 處理後鹽酸で加水分解し Lanthionine 分別區から Lanthionine 様物質を分離したのである。この物理的諸性質を示すと第1表の如くで化學的諸定量値を示したものは第2表の如くである。

第 1 表

	試料 番號	收量%	結 晶 形	鹽 酸 鹽	溶 解 性	Flavianate	融 點 (補正せず) °C
無 處 理	I	0.26	針狀又は不定形	針狀又は不定形	0.1n-NaOH 可 溶	針 狀	266
	II	0.11	板狀、針狀又は 不定形	針狀又は不定形	0.1n-NaOH 易溶次に不溶	針 狀	315以上
Na_2CO_3 處 理	III	1.0	針 狀	棒狀又は板狀	0.1n-NaOH 易 溶	針 狀	247

第 2 表

	試 料 番 號	N %	S %	アミノ態 窒素%	カルボキ シル基%	N量より 求めた最 小分子量	S量より 求めた最 小分子量	推 定 分子量
無 處 理	I	12.68	14.53	10.17	0	110.4	220.6	220
	II	12.75	14.57	定量不能	0	109.8	220.0	220
Na_2CO_3 處 理	III	12.41	14.62	11.80	36.4	112.8	219.3	220

Lanthionine	C %	H %	N %	S %	O %	分 子 式	分子量	融點 °C
(1)	34.59	5.81	13.46	15.41		$C_6H_{12}SN_2O_4$	208.2	270~304
(2)	37.80	6.35	12.61	14.43	28.80	$C_7H_{14}SN_2O_4$	222.2	266~275
I			12.68	14.53			220.6	266
II			12.75	14.57			220.0	315以上
III			12.41	14.62			219.3	247

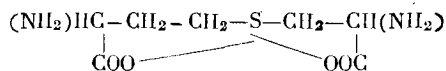
前述の如く Lanthionine には2種類存在しているのである。著者の分離した Lanthionine が、その何れであるかは第3表の分析値の比較から(2)式の非対稱型 (S-(β -amino- β -carboxyethyl)-homocysteine) の Lanthionine である事は明らかである。

然しながら第1, 第2表に於て示した結晶形, 溶解性, 融點, 遊離アミノ基及び遊離カルボキシル基等は既に報告せられたものと一致しないのである。

この點に關して興味ある事は Lanthionine の光學異性體の問題である。du Vigneaud 氏等によると既述の(1)式の Lanthionine はメゾ型であつて (+)-lanthionine は 245° で黒變し $293-295^{\circ}$ で分解し (-)-lanthionine は 240° で黒變し $286-292^{\circ}$ で分解する事を報告してゐるのである。

そこで(2)式の Lanthionine に就ても同様に思考せられるとすれば無處理の馬蹄から分離した Lanthionine は γ -(+)-lanthionine であつて Na_2O 處理の馬蹄したものはラセミー型の Lanthionine であらうと考えられるのである。この γ -型の Lanthionine はラセミー型の Lanthionine に比較して日光等により γ -性を受け易い事は容易に首肯し得られる所である。従つて Lanthionine の貯藏中結晶形溶解性等に變化を來たしその結果融點が豫想よりも高くなつたと考えられる。之を更に化學的に見れば第2表の如く遊離アミノ基及び遊離カルボキシル基の減少となり殊にカルボキシル基は I, II に於て全く存在しない結果となつたのである。之に反し III はラセミー型と考えられるが故に貯藏中の變化は殆どなく遊離アミノ基及び遊離カルボキシル基の定量値はデアミノ・ヂカルボン酸である事を示してゐてその融點も低い値を示してゐるのである。

以上の考察を基礎にして粘性 Lanthionine の構造式を推定すると次の如くである。



この様な配位的な結合は分子内のみならず分子相互間にも存在する事が考えられるので Lanthionine 分子は變性の結果次第に溶解性を減少し融點の上昇を來たすことは想像に難くないのである。

尙 Lanthionine は前述の如く無處理の馬蹄蛋白から得られるのである。この生成の理由としては大體二様に考えられると思ふ。その一つはケラチン等の線狀蛋白はペプチド連鎖の平行束から成つてゐるに反しコラーゲンを主體とする蹄等は立體的な網狀構造に近いものと考えられるであらう。従つて主電子價結合以外に安定な側鎖の結合が要求せられる事は當然であつ

て Lanthionine がこの意味に於ける一役制を演じているとする事はさほど不合理ではないと考へる。他の一つは馬蹄に限つて蹄鐵を打込む事は周知の事柄である。この打込操作に際して相當な熱變化が馬蹄蛋白に與へられるのであつてこの變化によつてシステイン殘基が他のアミノ酸殘基と結合して Lanthionine となる事もあり得ると考えられる。

以上報告を終るに當り終始御懇篤な御指導と御鞭撻とを賜つた近藤金助先生に謹んで感謝する次第である。

組織蛋白酵素の研究

第1報 酸性蛋白酵素の抑制に就て

小 野 山 實

比較生理學の立場から又殊に冬眠と云う特殊狀態の代謝に就いても知見を明らかにしたい目的で、鼯(ヒキガヘル)臟器の proteolysis (蛋白酵素作用)に就いて研究に着手し、先づ鼯肝に就いて、其の酸性酵素として proteinase, peptonase 及び carboxypeptidase 作用を明らかにし、是等酵素作用に對する其の促進物質及び抑制物質の試験を行つた。即ち cathepsin 系酵素の賦活素として知られて居る cysteine, 硫化水素に就いて、又抑制物質として halogen 化合物の影響に就いて試験した。酵素液は肝粥の3倍容グリセリン水の磨浸液を5cc用い、基質液は調節液を加え全容20ccとなる様にし、其の濃度2%(但し benzoyldiglycine は $\frac{1}{10}$ mole)になる様作製し、此の中に試験添加物質を含ませた。本驗液を37°Cに懸置し、24時間乃至72時間懸置後の酸値増加を Formol 滴定法に依り、 $\frac{1}{10}$ NaOHにて測定し、對照試験として基質を含みぬ酵素-緩衝液を本試験と同條件に於て消化させ、その増加酸値を對照値として本試験値より引去つたものを分解値とし之に依り得た結果を次に掲げる。

1) 鼯肝磨碎液は酸性反應では pH5.0に於て gelatine 及び peptone に對して最大水解値を示す事を確めた。又 benzoyldiglycine も酸性反應に於て著明に水解し、其の至適pHは5.0乃至5.2に在る。

2) Gelatine 及び peptone 水解は硫化水素附加(飽和硫化水素10%—50%液1cc)に依り著明に抑制される。Cysteine(0.2mole1cc)は著明に賦活的に作用する。

3) Benzoyldiglycine 水解は、chloroform (0.3mole), 四鹽化炭素 (0.25mole), 一鹽化醋酸 (0.052mole)及び iodoform(0.012mole)に依り著明に抑制され、就中一鹽化醋酸及び iodoform の抑制作用は強大である。

Gelatin 分解に際して、chloroform, 一鹽化醋酸は同様の添加濃度で著明に抑制作用を現す。然し此の抑制作用は更に cysteine (0.2mole1cc)を加えると、對照の添加しないものと同じ酸値増加を示す。Cysteine に依り抑制作用を除去されると云うことは、是等 halogen 含有化合物